

F-7951
Jordan and Hamberg LLP
(212) 986-2340
Syunji HASUO et al.

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 1 0 日
Date of Application:

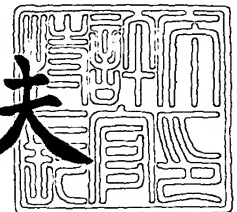
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 6 3 6 0 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 6 3 6 0 5]

出 願 人 九州三井アルミニウム工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 5 6 6 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 AP14091002

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C22C 21/00

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県大牟田市四山町 8 0 番地 九州三井アルミニウム
工業株式会社内

 【氏名】 蓮尾 俊治

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県大牟田市四山町 8 0 番地 九州三井アルミニウム
工業株式会社内

 【氏名】 権田 峰夫

【特許出願人】

 【識別番号】 592091644

 【住所又は居所】 福岡県大牟田市四山町 8 0 番地

 【氏名又は名称】 九州三井アルミニウム工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100084294

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 有吉 教晴

【選任した代理人】

 【識別番号】 100114627

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 有吉 修一郎

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 052641

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 陽極酸化処理用アルミニウム合金及びそれを用いたプラズマ処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化学組成が w t % で、M g : 2 . 0 ~ 3 . 5 %、残部が 9 9 . 9 % 以上の高純度アルミニウムからなる

ことを特徴とする陽極酸化処理用アルミニウム合金。

【請求項 2】 化学組成が w t % で、M g : 2 . 0 ~ 3 . 5 %、T i : 0 . 0 0 4 ~ 0 . 0 1 %、残部が 9 9 . 9 % 以上の高純度アルミニウムからなる

ことを特徴とする陽極酸化処理用アルミニウム合金。

【請求項 3】 真空チャンバー内でプラズマあるいはプラズマ化することによって得られる活性種を利用して被処理物に所定の処理を施すプラズマ処理装置であって、

前記真空チャンバーまたはその内部に設けられた部品のうちの 1 種以上が、化学組成が w t % で、M g : 2 . 0 ~ 3 . 5 %、残部が 9 9 . 9 % 以上の高純度アルミニウムからなるアルミニウム合金に陽極酸化処理を施したアルミニウム合金部材からなる

ことを特徴とするプラズマ処理装置。

【請求項 4】 真空チャンバー内でプラズマあるいはプラズマ化することによって得られる活性種を利用して被処理物に所定の処理を施すプラズマ処理装置であって、

前記真空チャンバーまたはその内部に設けられた部品のうちの 1 種以上が、化学組成が w t % で、M g : 2 . 0 ~ 3 . 5 %、T i : 0 . 0 0 4 ~ 0 . 0 1 %、残部が 9 9 . 9 % 以上の高純度アルミニウムからなるアルミニウム合金に陽極酸化処理を施したアルミニウム合金部材からなる

ことを特徴とするプラズマ処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、陽極酸化処理用アルミニウム合金及びそれを用いたプラズマ処理装置に関する。特に、腐食環境下及びプラズマ処理が施される環境下において使用される、陽極酸化処理用アルミニウム合金及びそれを用いたプラズマ処理装置に係るものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、半導体や液晶の製造に使用されるプラズマ処理装置の環境下においては、未処理のアルミニウムのままでは腐食性ガスやプラズマ照射によるダメージが激しく、また素材から飛散する金属元素がシリコンウェーハ等の被処理物に悪影響を与えるために、JIS規格で定められた5000系のアルミニウム合金（以下、5000系合金と言う）や6000系のアルミニウム合金（以下、6000系合金と言う）を素材として、これらに硬質アルマイト処理（以下、陽極酸化処理と言う）を施したものが一般的に使用されている。

【0003】

また、近年になって、半導体デバイスにおける配線パターンの微細化や使用されるプラズマの高密度化、更には使用されるガスの腐食性が高くなるなどが原因で、プラズマ環境下で使用される部材の劣化や汚染を避けることが重要な課題として顕著になってきている。

【0004】

図5にアルミニウム合金中に含まれる不純物元素の量を、99.9wt%（3N）以上の高純度を有するアルミニウムと比較して示す。

ここで示すように、上記5000系合金及び6000系合金の中でもプラズマ電極板やプラズマチャンバー用の素材として最も多く使用されている市販の5052合金や6061合金中には、高純度のアルミニウム合金に比べて非常に多くの不純物元素が含まれており、これらの不純物元素が陽極酸化処理を行った皮膜中に欠陥を引き起こしたり、陽極酸化処理を行った皮膜に不純物元素が残留してプラズマによって剥離される過程でシリコンウェーハ等の被処理物に降り注ぎ汚染の原因につながったりする恐れがある。

【0005】

なお、陽極酸化処理を行った皮膜中での不純物元素の残留を防ぐには、3 N 以上の高純度を有するアルミニウムを素材として用いることが好ましいと考えられるが、プラズマ電極板やプラズマチャンバーなどは、例えば、200～300 N/mm²程度の5000系合金または6000系合金と同程度の強度を必要とするために5000系合金や6000系合金と比較して強度が低い高純度のアルミニウム合金を単独で使用することは難しい。

【0006】

上記のようなプラズマ環境下での要求に対して高純度のアルミニウム中にMg、Si添加したアルミニウム合金（例えば、特許文献1参照。）や高純度アルミニウム中にMg、Si及びCuを添加したアルミニウム合金が提案されている（例えば、特許文献2参照。）。

【0007】

【特許文献1】

特開平10-88271号公報（第1図）

【0008】

【特許文献2】

特開2001-220637号公報（第2-4頁）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これまでに提案されているアルミニウム合金は確かにある程度はプラズマ環境下での要求を満たすことができるものの、基本的にはMg、Siを添加することによりMg₂Siを析出させて高純度のアルミニウムの強度を高めているものであり、陽極酸化処理を行った際に、皮膜中に微細なMg₂Siが析出することは否めない。

ここで、皮膜中に微細なMg₂Siが析出すると、皮膜中に空隙を形成し、この空隙の形成によってプラズマ照射時に皮膜が剥がれ落ち易くなり、また、耐食性が劣化するという不都合が生じる。

【0010】

また、特開2001-220637号公報に記載のアルミニウム合金は、Cu

を添加することによって、析出した Mg_2Si の周辺に Cu が濃化し、陽極酸化処理を行った際に空隙が形成され、この空隙により皮膜のクラック発生を緩和しているものの、上記した様に皮膜中には空隙がないことが望ましいものである。

【0011】

更に、プラズマ環境下で使用される部材は一般に高価であるために、ある程度消耗した段階で交換され、消耗した部材はその皮膜が剥がされ、再度陽極酸化処理を行うことで皮膜を形成して使用されることが多いのであるが、 Mg_2Si が析出したアルミニウムではプラズマ環境下で部品が加熱されることにより素材中の Mg_2Si が粗大化し、この粗大化した Mg_2Si が陽極酸化処理による皮膜形成において、皮膜に欠陥を生じたり耐食性を劣化させたりするという不具合がある。

【0012】

本発明は、上記の点に鑑みて創案されたものであって、耐食性に優れ、プラズマ処理環境下においてプラズマが照射されてもクラックの発生を抑制する陽極酸化処理用アルミニウム合金及びそれを用いたプラズマ処理装置を提供することを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明に係る陽極酸化処理用アルミニウム合金は、化学組成が $w t \%$ で、 $Mg: 2.0 \sim 3.5 \%$ 、残部が 99.9% 以上の高純度アルミニウムからなる。

【0014】

また、本発明に係る陽極酸化処理用アルミニウム合金は、化学組成が $w t \%$ で、 $Mg: 2.0 \sim 3.5 \%$ 、 $Ti: 0.004 \sim 0.01 \%$ 、残部が 99.9% 以上の高純度アルミニウムからなる。

【0015】

また、上記の目的を達成するために、本発明に係る陽極酸化処理用プラズマ合金を用いたプラズマ処理装置は、真空チャンバー内でプラズマあるいはプラズマ

化することによって得られる活性種を利用して被処理物に所定の処理を施すプラズマ処理装置であって、前記真空チャンバーまたはその内部に設けられた部品のうちの1種以上が、化学組成がwt %で、Mg: 2.0~3.5%、残部が99.9%以上の高純度アルミニウムからなるアルミニウム合金に陽極酸化処理を施したアルミニウム合金部材からなる。

【0016】

また、本発明に係る陽極酸化処理用プラズマ合金を用いたプラズマ処理装置は、真空チャンバー内でプラズマあるいはプラズマ化することによって得られる活性種を利用して被処理物に所定の処理を施すプラズマ処理装置であって、前記真空チャンバーまたはその内部に設けられた部品のうちの1種以上が、化学組成がwt %で、Mg: 2.0~3.5%、Ti: 0.004~0.01%、残部が99.9%以上の高純度アルミニウムからなるアルミニウム合金に陽極酸化処理を施したアルミニウム合金部材からなる。

【0017】

ここで、高純度のアルミニウム合金にMgを添加しているのは、素材を固溶強化すると共に素材の耐食性の向上を図るためである。

即ち、MgとAlの原子半径の違いに起因してMgが固溶することにより素材の強度を向上することができると共に、このMgの固溶による素材の強度の向上はMg₂Siの様な析出強化ではなく、皮膜を空隙の無い状態で形成することができるために、素材の耐食性を向上することが可能となるものである。

【0018】

更に、Mgを添加した合金は、CF系のプラズマガスを使用したCVD (Chemical Vapor Deposition) 装置において、MgF₂を形成し、皮膜の破壊を抑制することが可能となるものである。

【0019】

上述した様にMgはアルミニウムに固溶させることによって素材の強度を向上させるべく添加するのであるが、添加量をwt %でMg: 2.0~3.5%に限定したのは、添加量が2.0wt %未満の場合には素材の強度の向上が充分に図れないために2.0wt %以上のMgの添加が必要であり、添加量が3.5wt

%を超えた場合には、素材及び皮膜共に耐食性が劣ってしまうためにMgの添加量は3.5wt%以下にする必要がある。

【0020】

また、高純度のアルミニウム合金にMgと共にTiを添加しているのは、素材の結晶粒の微細化を図るためである。

即ち、素材にMgを添加することにより素材の結晶粒が粗大化し、この粗大化した結晶粒の結晶方位が異なることに起因する、アルマイト皮膜の成長速度が異なったり、形成された皮膜のプラズマによるダメージに差が生じたりするのを抑制するために結晶粒を微細化する必要があり、結晶粒の微細化を図るべくTiを添加しているのである。

【0021】

上述した様にTiは素材の結晶粒の微細化を図るために添加するのであるが、添加量をwt%でTi:0.004~0.01%に限定したのは、添加量が0.004wt%未満の場合には素材の微細化が十分に図れないために0.004wt%以上のTiの添加が必要である。また、Tiは陽極酸化する合金であるために、添加量が0.01wt%を超えた場合にはAl合金中で固溶限界を超えたTiがアルミニウムと平行して陽極酸化皮膜を形成し、皮膜のムラと皮膜厚さのバラツキを生じるためにTiの添加量は0.01wt%以下にする必要がある。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら説明し、本発明の理解に供する。

【0023】

図1に本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金の一例にかかる、アルミニウム合金の組成を示す。

ここで、図1に示す組成のアルミニウム合金は、例えば、通常の溶解法により純度が99.9wt%以上とされたAlに、純度が99.95wt%以上のMgを添加した後、TiをAl-Ti若しくはAl-Ti-Bの母合金の形で添加することによって組成が調整されたアルミニウム溶湯を、半連続 casting 法によりビレ

ット若しくはスラブに鋳造を行うことで得ることができる。

【0024】

以下、上記の様にして得られた本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金の耐食性とクラックの発生について検討する。

【0025】

図2に本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金、5052合金及び6061合金のアルマイト皮膜に対して96時間塩水噴霧及びキャス試験を行った後の各々の腐食面積率を示す。

ここで、図2中符号Aは本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金を示し、図2中符号Bは5052合金を示し、図2中符号Cは6061合金を示している。また、図2中符号(a)は塩水噴霧を示しており、図2中符号(b)はキャス試験を示している。なお、実際のプラズマ装置内においては、腐食性ガスによる耐食性が問題となるのであるが、一般にプラズマ装置内で使用される腐食性ガスはその有毒性や実際に使用されるガスそのものについて調査することが極めて困難であるために塩水噴霧とキャス試験により本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金、5052合金及び6061合金のアルマイト皮膜の耐食性を評価している。

【0026】

上記した図2からも明らかなように、塩水噴霧では5052合金のアルマイト皮膜の腐食面積率が13.89%、6061合金のアルマイト皮膜の腐食面積率が8.16%であるのに対して、本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金のアルマイト皮膜の腐食面積率はわずか1.11%であり、本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金は耐食性に優れている。また、キャス試験に関しても、5052合金のアルマイト皮膜の腐食面積率が14.26%、6061合金のアルマイト皮膜の腐食面積率が11.29%であるのに対して、本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金のアルマイト皮膜の腐食面積率はわずか3.26%であり、本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金は耐食性に優れている。

【0027】

図3に本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金、5052合金及び6061合金のアルマイト皮膜のプラズマ照射前と、CF₄ガスを使用してプラズマ装置内でプラズマを6時間照射した後のアルマイト皮膜の状況を説明するための写真を示し、図3中符号Aは本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金を示し、図3中符号Bは5052合金を示し、図3中符号Cは6061合金を示している。また、図3中符号(c)はプラズマ照射後の状態を示す写真であり、図3中符号(d)はプラズマ照射前の状態を示す写真である。

【0028】

上記した図3からも明らかなように、本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金のアルマイト皮膜は5052合金及び6061合金のアルマイト皮膜と比較してプラズマ照射によってもクラックが発生し難いことが分かる。

【0029】

図4に本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金、5052合金及び6061合金のアルマイト皮膜のプラズマ照射前と、CF₄ガスを使用してプラズマ装置内でプラズマを6時間照射した後のアルマイト皮膜の膜厚を示し、図4中符号Aは本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金を示し、図4中符号Bは5052合金を示し、図4中符号Cは6061合金を示している。また、図4中符号(e)はプラズマ照射前の膜厚を示し、図4中符号(f)はプラズマ照射後の膜厚を示し、図4中符号(g)はプラズマ照射による減膜量を示している。

【0030】

上記した図4からも明らかなように、プラズマ照射によって5052合金のアルマイト皮膜の膜厚は56.7 μm から43.3 μm へと13.4 μm 減じ、6061合金のアルマイト皮膜の膜厚は54 μm から37.8 μm へと16.2 μm 減じているのに対して、本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金のアルマイト皮膜の膜厚は52.7 μm から44 μm へとわずか8.7 μm しか減じておらず、本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金はプラズマ照射に対してダメージの少ないアルマイト皮膜を形成することが可能である。

【0031】

また、 Mg_2Si 析出型合金素材が鍛造及び圧延により加工を行った後に溶体化処理を行い、更には時効処理を施さなければならないのに対して、本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金は熱処理を行う必要がないために、 Mg_2Si 析出型合金素材の様な熱処理硬化型合金において発生する焼入性について優位性があると共に、コストの面でも優位性がある。

【0032】

更に、5052合金や6061合金では素材の結晶粒の微細化を図るべくCrやMn等が添加されることが多いが、これらの元素を添加する場合には微細化の効果を十分に奏するためにはその添加量のある程度多量にする必要があるが、CrやMn等の元素は半導体では重金属汚染元素としてできるだけ存在しない方が好ましいとされるものである。これに対して本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金は、添加量が極めて微量で済み、半導体での重金属汚染が少ないTiを用いており、プラズマによる皮膜からの重金属の飛散を十分に抑制することが可能である。

【0033】

【発明の効果】

以上述べてきた如く、本発明の陽極酸化処理用アルミニウム合金及びそれを用いたプラズマ装置は、耐食性に優れ、プラズマ環境下においてプラズマが照射されてもクラックの発生を抑制するという効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金の一例にかかる、アルミニウム合金の組成を示した図である。

【図2】

本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金、5052合金及び6061合金のアルマイト皮膜に対して96時間塩水噴霧及びキャス試験を行った後の各々の腐食面積率を示した図である。

【図3】

本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金、5052合金及び606

1 合金のアルマイト皮膜のプラズマ照射前と、 CF_4 ガスを使用してプラズマ装置内でプラズマを 6 時間照射した後のアルマイト皮膜の状況を説明するための写真である。

【図 4】

本発明を適用した陽極酸化処理用アルミニウム合金、5052 合金及び 6061 合金のアルマイト皮膜のプラズマ照射前と、 CF_4 ガスを使用してプラズマ装置内でプラズマを 6 時間照射した後のアルマイト皮膜の膜厚を示した図である。

【図 5】

アルミニウム合金中に含まれる不純物元素の量を、99.9 wt % (3N) 以上の高純度を有するアルミニウムと比較して示した図である。

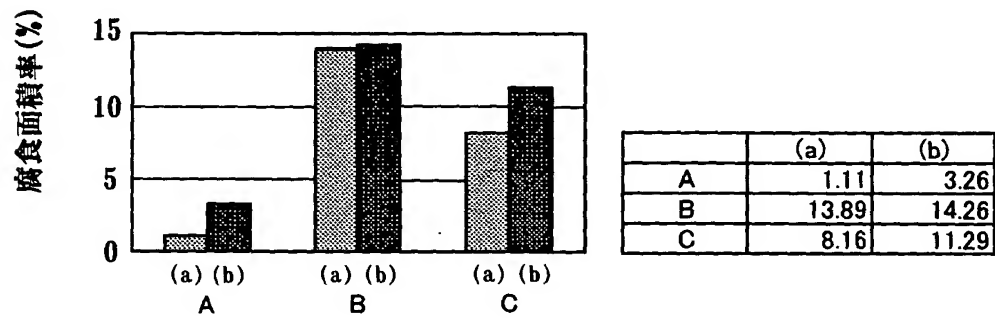
【書類名】 図面

【図 1】

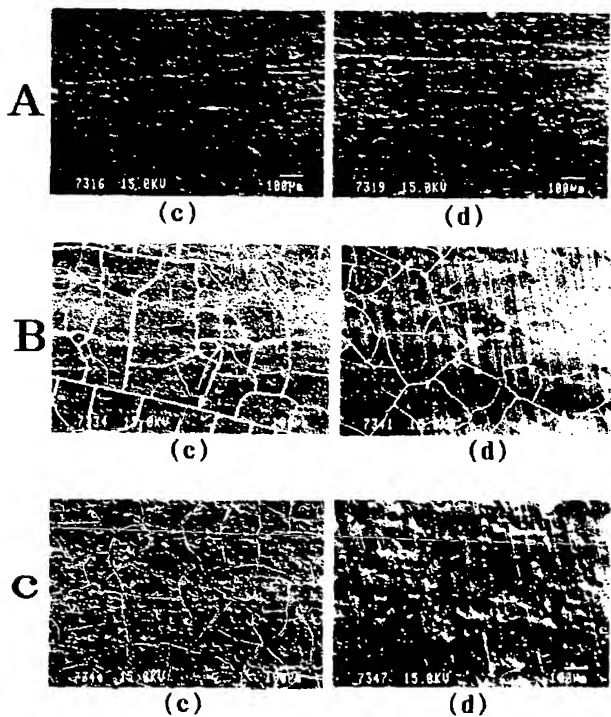
(ppm)										
Cu	Fe	Zn	Si	Mg	Ni	Cr	Ti	V	Mn	B
50	18	2	61	2.3	1	1	65	1	3	2

Mgはwt%表示

【図 2】



【図 3】



【図 4】

	(μm)		
	(e)	(f)	(g)
A	52.7	44	8.7
B	56.7	43.3	13.4
C	54	37.8	16.2

【図 5】

	5052 JIS規格	6061 JIS規格	5052 市販品	6061 市販品	高純度 アルミニウム
	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm
Si	0.25以下	0.40～0.80	0.08	0.72	18
Fe	0.40以下	0.70以下	0.19	0.26	8
Cu	指定無し	0.15～0.40	0.03	0.23	1
Mn	0.10以下	0.15以下	0.09	0.006	1
Mg	2.2～2.8	0.8～1.2	2.4	0.92	1
Cr	0.15～0.35	0.04～0.35	0.02	0.019	1
Zn	0.10以下	0.25以下	0.01	0.003	5
Ti	指定無し	0.15以下	0.03	0.018	1
Ni	指定無し	指定無し	0.006	0.005	1
B	指定無し	指定無し	0.001	0.002	1
V	指定無し	指定無し	0.013	0.013	1
その他	個々	0.05以下			
	計	0.15以下			

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐食性に優れ、プラズマ環境下においてプラズマが照射されてもクラックの発生を抑制する陽極酸化処理用アルミニウム合金及びそれを用いたプラズマ処理装置を提供する。

【解決手段】 化学組成がw t %で、M g : 2 . 0 ~ 3 . 5 %、残部が9 9 . 9 %以上の高純度アルミニウムからなる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-263605
受付番号	50201350736
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 9月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 9月10日

次頁無

特願 2002-263605

出願人履歴情報

識別番号

[592091644]

1. 変更年月日

1992年 3月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

福岡県大牟田市四山町80番地

氏 名

九州三井アルミニウム工業株式会社